

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования

«Тамбовский государственный  
технический университет»



д.т.н., профессор

Д.Ю. Муромцев

» декабря 2021 г.

### Отзыв

ведущей организации - федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» **на диссертационную работу Шелкуновой Марии Владимировны** на тему: «Создание бинарных полимерных композиций с повышенной иммобилизационной способностью для биофильтрации стоков», представленную в совет по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.035.08 на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов.

### Актуальность диссертационной работы

Перспективным направлением очистки сточных вод является биофильтрация, где в качестве загрузки используют полимерный композит с иммобилизованными микроорганизмами. Наиболее выгодным с экономической точки зрения является метод адсорбционной иммобилизации, при котором используется естественная способность многих микроорганизмов закрепляться на разнообразных носителях и продолжать свою жизнедеятельность в обездвиженном состоянии. Иммобилизация

активного ила на твердом носителе позволяет повысить скорость и глубину очистки воды. Актуальным является получение пористых элементов простой геометрической формы с высокой биоемкостью и возможностью самоочищения в процессе эксплуатации. В настоящее время в России и за рубежом элементы биоагрузок используются в виде изделий различной конфигурации, выполненных из полимерных материалов, например, из полиэтилена. При этом наблюдается недостаточная степень закрепления микроорганизмов на гидрофобном полиэтилене, кроме того со временем происходит заиливание рабочих элементов с невозможностью их регенерации.

Известно, что введение в состав полимерных композиций на основе полиолефинов природных полисахаридов и биогенных элементов (например, в виде фосфолипидов) улучшает иммобилизацию микроскопических грибов на поверхности материала. Это открывает возможность получения и использования для очистки сточных вод плавающей композитной биоагрузки с возможностью самоочищения в процессе эксплуатации без механических повреждений. В настоящее время наблюдается недостаточная степень проработанности вопросов получения и использования для очистки полимерных композитов с высоким содержанием полисахаридов.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения (3 акта о проведении испытаний по экструзионной переработке полиэтилена, модифицированного микроцеллюлозой). Работа изложена на 147 стр. машинописного текста, включая 16 таблиц и 30 рисунков. Список литературы включает 130 наименований. Приложения представлены на 12 страницах.

**Во введении** дано обоснование актуальности проблемы, сформулированы цель и задачи исследований, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.

**В первой главе** проведён анализ российских и иностранных научно-технических источников по созданию полимерных композитов на основе полиолефинов при использовании биодеструктурируемых полисахаридов. Уделено внимание повышению совместимости и перерабатываемости неполярных полиолефинов с крахмалом и микроцеллюлозой. Изложены теоретические и научно-практические представления по повышению иммобилизационной способности материалов, переработке композитов с высоким содержанием природных полимеров и влиянию внешних факторов на физико-механические и эксплуатационные показатели бинарных композитов.

Анализ источников позволил обосновать актуальность избранной темы и определить структуру научно-исследовательских и экспериментальных работ по созданию и использованию модифицированных бинарных композитов с повышенной иммобилизационной способностью по отношению к микроорганизмам.

**Во второй главе** охарактеризованы объекты и методы исследования. Объектом исследований являлись композиты, полученные с использованием ПВД марки 158030-020, ЛПВД марки UF1001DN и микроцеллюлозы марки Filtracell со степенью наполнения до 40 объемных %. В работе использовали в качестве вторичного сырьевого источника отработанную микроцеллюлозу со стадии рафинации растительных масел, которая содержала до 50 % липидов и восков.

Работа выполнена с использованием современных методов исследования, позволяющих получить необходимую информацию об изучаемых системах. Реологическое поведение и термомеханическую деструкцию бинарной композиции было изучено с использованием капиллярного реометра Smart RHEO-1000. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения CeastVIEW 5.94 4D. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по ГОСТ 11645-73 (ISO

1133) с помощью прибора ИИРТ-5. Комплексный термический анализ проведен с использованием дериватографа марки Термоскан 01. Ускоренное старение модифицированных бинарных композитов проведено по ГОСТ 32317-2012. Морфологические показатели: структура материала – цифровое микроскопирование (Levenhuk D870T), плотность - ГОСТ 15139-69, неровность поверхности – по отношению  $\max$  и  $\min$  толщины. Эффективность иммобилизации - весовым методом по приросту биомассы. Стойкость к химическим средам – по ГОСТ 12020-72. Прочностные показатели бинарных композитов определены в соответствии с ГОСТ 11262-80 на разрывной машине РМ-50. Водопоглощение композитов изучено весовым методом по ГОСТ 4650-80.

**В третьей главе** изложены результаты исследований реологического поведения, структурных превращений при критических параметрах переработки бинарной композиции, физико-механических и эксплуатационных показателей композитов при воздействии внешних факторов.

Подбор состава бинарной композиции был проведен с учетом реологического поведения в широком диапазоне скоростей сдвига и температурном интервале. Использование капиллярной реометрии позволило спрогнозировать экструзионную переработку модифицированной полимерной композиции с высоким содержанием микроцеллюлозы. Получены зависимости изменения истинного напряжения сдвига от скорости сдвига бинарной и уточнены коэффициенты соответствующих уравнений.

В работе уделено внимание термодеструктивным процессам, проходящим в полиэтиленовой матрице и отработанной микроцеллюлозе, что позволило выявить область термоустойчивости модифицированной бинарной композиции в среде воздуха и азота.

Научно-практический интерес представляют результаты исследований по химической стойкости бинарных композитов в водных средах, при этом в

качестве критерия эксплуатационной стабильности был использован показатель прочности при разрыве. Воздействие абиотических факторов на бинарные композиты сопровождаются конформационными превращениями в полимерной матрице за счет набухаемости полисахаридов. Следует отметить, что при 5-ти кратном циклическом термическом воздействии на полиэтиленовую матрицу бинарной композиции сопровождается деструкцией полиэтиленовой матрицы.

Разработана принципиальная технологическая схема получения гранулированной биофильтрационной загрузки при использовании серийного полиэтилена и микроцеллюлозы, в том числе отработанной.

**В заключении** приведены основные результаты диссертационной работы, соответствующие поставленной цели и задачам исследований.

**В приложении** приведены три акта о проведении испытаний по экструзионной переработке полиэтилена, модифицированного микроцеллюлозой. Акты включают экспериментальные исследования в производственных условиях при переработке бинарных композиций с различным содержанием микроцеллюлозы, в том числе отработанной, а также при частичной замене полиэтилена марки ПВД 158030-20 на вторичный полиэтилен при переработке в двухшнеком экструзионном оборудовании различных марок. Подтверждены результаты реологических исследований в производственных условиях, получены опытные образцы модифицированных бинарных композиций, уточнена температура переработки в двухшнековых экструдерах с различной геометрией шнеков.

**Научные труды** в полной мере отражают содержание диссертации, по материалам которой опубликовано 22 работы, в том числе 1 - в журнале, индексируемом в базе цитирования SCOPUS, 5 - в журналах, рекомендованных ВАК, 5 – в журналах, рецензируемых РИНЦ и 9 - в тезисах докладов конференций. Получены 2 патента РФ на изобретение.

**Достоверность полученных результатов, основных выводов и рекомендаций, изложенных в диссертации,** подтверждена экспериментальными данными процесса получения и переработки композитной биоагрузки с высокой биоемкостью и возможностью самоочищения элементов.

В работе использованы современные методики экспериментальных исследований, методы и средства проведения научно-исследовательских и экспериментальных работ.

Основные положения, выводы и рекомендации апробированы и одобрены при выступлениях диссертанта на научно-технических конференциях, подтверждены актами испытаний на промышленных предприятиях.

**Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов для развития технической отрасли науки** заключается в создании технологии получения материалов и изделий для биофильтрации стоков на основе термопластов и микроцеллюлозы с использованием высокопроизводительного экструзионного оборудования.

Получено регрессионное уравнение, позволяющее прогнозировать изменение напряжения сдвига от скорости сдвига в условиях экструзионной переработки. Установлены температурные интервалы переработки высоковязких БК с учетом их термостабильности;

Разработана технологическая схема производства изделий для биофильтрации стоков с использованием двухшнекового экструзионного оборудования. В условиях ООО «Вектор Полимир» и ООО «Трубы Черноземья» были выпущены опытные партии модифицированной бинарной композиции и проведены опытно-промышленные испытания с учетом экологической безопасности.

Предложен способ утилизации отработанной микроцеллюлозы в качестве многофункциональной добавки бинарных композиций с высоким содержанием полисахаридов.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов работы**

Результаты и выводы диссертационной работы Шелкуновой М.В. могут быть рекомендованы в качестве технологических основ при переработке на высокопроизводительном экструзионном оборудовании композитов с высоким содержанием вторичных полимерных ресурсов и изготовлении биофильтрационных загрузок для селективной очистки стоков на локальных установках.

### **Замечания и вопросы по работе**

1. Величину макронеровности поверхностей получаемых композитов автор ошибочно называет термином «шероховатость», который применяется для нормирования микронеровностей.
2. С целью изучения физико-химических основ процессов, происходящих при синтезе бинарных композитов, а также научно-обоснованного выбора концентрационных параметров, следовало бы провести исследования с применением методов ИК-спектроскопии.
3. На стр. 46 написано, что в качестве объекта исследования был выбран ПЭ марки ПВД-15803-020, однако на стр. 47 используют данные по ПВД 10803-020? Не ясно также происхождение вторичного ПВД: это продукт переработки промышленных отходов или переработки твердых коммунальных отходов?
4. Не ясно, насколько стабилен качественный и количественный состав примесей в отработанной микроцеллюлозе, и как это влияет на характеристики МБК?
5. Не понятно, с какой целью в качестве объекта сравнения использовали БК с крахмалом? По этому материалу имеется значительное количество экспериментальных данных, но внятного объяснения, как они

использовались для достижения цели и решения поставленных задач не обнаружено.

6. Не понятно, с какой целью были проведены исследования коэффициентов диффузии различных растворов (серной кислоты, уксусной кислоты и гидроксида натрия) для БК и МБК с содержанием ПС - 30 % (таблица 3.5). Где использованы эти данные, которые, кстати, надо приводить в системе СИ.

7. Бездоказательно утверждение, что частичная замена серийного полиэтилена на вторичные полимерные ресурсы должна проводиться в объеме не менее 20 % (текст диссертации на стр. 5 и автореферата на стр. 3).

8. В диссертации спонтанно появляются обозначения и аббревиатура, которые не расшифровываются при первоначальном упоминании в тексте (БК, ПС, ОМЦ, ПЭ, Кр). В списке основных обозначений на стр. 120 нет расшифровки, что обозначает Кр, можно лишь догадываться, что это крахмал. Кроме того, одни и те же компоненты имеют в тексте разные обозначения: МЦ и МЦч, ОМЦ и МЦо, Кр и К (см. например, рис. 3.15, таблица 3.5). На рис. 3.14 обозначения вообще отсутствуют. Все это затрудняет восприятие диссертационной работы.

### **Заключение по диссертации**

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о работе в целом, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения в области получения и исследования бинарных полимерных композиций с повышенной иммобилизационной способностью для биофильтрации стоков.

Тема, содержание и полученные результаты работы соответствуют паспорту специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов» (формуле специальности - пункт 1; области исследований - пункты 1,2,3).

Диссертационная работа Шелкуновой Марии Владимировны «Создание бинарных полимерных композиций с повышенной иммобилизационной способностью для биофильтрации стоков» представляет собой научно-квалификационную работу на актуальную тему и соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры «Материалы и технология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО "ТГТУ") 8 декабря 2021 г., протокол № 3.

Заведующий кафедрой  
«Материалы и технология»  
д.т.н., профессор



Мордасов Денис Михайлович  
телефон: (4752) 63-04-69  
E-mail: mit@tstu.ru



*Мордасова Д.М. заверено  
по секретари ТГТУ  
Кузнецова М.С.  
2021.*

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106; <https://www.tstu.ru/>  
E-mail: [tstu@admin.tstu.ru](mailto:tstu@admin.tstu.ru); телефон: (4752) 63-10-19.